

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 7 - 7 0 3 3 1

(43) 【公開日】 平成 7 年 (1 9 9 5) 3 月 1 4 日

(54) 【発明の名称】 ポリエステル粒子

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C08J 3/16 CFD

3/12 101

// C08L 67:00

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 1

【出願形態】 O L

【全頁数】 9

(21) 【出願番号】 特願平 5 - 2 2 2 5 3 1

(22) 【出願日】 平成 5 年 (1 9 9 3) 9 月 7 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 3 1 6 0

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

(72) 【発明者】

【氏名】 前田 郷司

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 堀田 泰葉

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 703 31

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 19 95 (1995) March 14 day

(54) [Title of Invention] POLYESTER PARTICLE

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08J 3/16 CFD

3/12 101

// C08L 67: 00

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 1

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 9

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 5 - 2225 31

(22) [Application Date] 1993 (1993) September 7 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 00000 31 60

[Name] TOYOBO CO. LTD. (DB 69-053-8160)

[Address] Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 2-2-8

(72) [Inventor]

[Name] Maeda, Satoshi

[Address] Inside of Shiga Prefecture Otsu City Katada 2 -1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Hotta, Yasunari

[Address] Inside of Shiga Prefecture Otsu City Katada 2 -1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Central Research Laboratory

(72) 【発明者】

【氏名】 米田 茂

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 山田 陽三

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績
(57) 【要約】

【目的】 隠蔽性、光線散乱性、に優れるポリエステルを主成分とする粒子の提供。

【構成】 イオン性基含有ポリエステルの水分散し、緩凝集させることによりポリエステル粒子を得る。次いで所定の電解質濃度の水系媒体中にて加熱し吸水にて膨潤させた後に冷却処理を行い中空多孔化する。得られる粒子は光線散乱性に優れ、またポリエステル系バインダー、ポリエステル系フィルムとのマッチングが良い。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 20～2000eq./ton の範囲でイオン性基を含有するポリエステル樹脂を主成分とし、体積平均粒子径 D が 0.5～100μm の範囲であり、粒子内部に気体または液体にて満たされた単一または複数の独立空孔が存在し、空隙率が 1～99vol% の範囲であることを特徴とするポリエステル粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、艶消し剤、ブロッキング防止材、クロマトグラフィー用担体、薬剤用担体、粉体塗料、ギャップ調整材、電子写真用トナー、電気粘性流体、化粧品等として盛んに利用されてきている樹脂粒子に関するものであり、特に粒子内部に多数の小孔を有するポリエステル樹脂粒子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、この様な用途に用いられる樹脂粒子として、エマルジョン重合、懸濁重合、シード重合、分散重

(72) [Inventor]

[Name] Yoneda Shigeru

[Address] Inside of Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Yamada, Yozo

(57) [Abstract]

[Objective] Hiding property and light dispersivity, offer of particle which designates polyester which is superior as main component.

[Constitution] Ionic group-containing polyester water dispersion is done, polyester particle is obtained gently by cohering. Next, it heats in aqueous medium of predetermined electrolyte concentration and with absorbed water does the cooling after swelling and hollow making porous does. particle which is acquired is superior in light dispersivity, in addition matching of polyester binder and polyester film is good.

[Claim(s)]

[Claim 1] Polyester resin which contains ionic group in range of 20 to 2000eq./ton is designated as main component, volume average particle diameter D is range of 0.5 to 100 μm, independent void of one or a plurality which in particle inside is filled up with gas or the liquid exists, polyester particle which designates that hole ratio is range of the 1 to 99 vol% as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention is something regarding resin particle which has been utilized as matting agent and prevention of blocking material, carrier for chromatography, the carrier for reagent, powder coating and gap adjustment material, as electrophotography toner, electroviscous fluid and cosmetics etc is something regarding the polyester resin particle which possesses multiple small hole in especially particle inside.

[0002]

[Prior Art] Until recently, particle which is acquired as resin particle which is used for this kind of application,

合法等の「重合造粒法」により得られる粒子が用いられてきた。しかしながら、エマルジョン重合法および懸濁重合法により得られる樹脂粒子は、粒子径範囲が限定され、かつ粒子径分布はブロードなものとなる。シード重合法および分散重合法により得られる樹脂粒子は、シャープな粒子径分布を有するものの、非常に高価なものとなる。さらに、以上述べてきた「重合造粒法」すなわち、エマルジョン重合、懸濁重合、シード重合、分散重合により作製される樹脂粒子はその製造方法からも自明であるようにビニル系ポリマーの樹脂粒子に限定される。塗料、接着剤等に広く用いられるポリエステル系バインダーは汎用性の高いポリエステルフィルムへの接着性に優れるものであるが、上記のビニル系ポリマーの粒子はポリエステル系のバインダーに対し、必ずしもマッチングがよくないためこれらに代わる樹脂粒子が望まれていた。本発明者らは、縮合系ポリマーであるポリエステル樹脂からなり、さらに、任意の平均粒子径をもち、かつシャープな粒子径分布を有し、工業的規模での生産が可能な樹脂粒子として、特開平3-212444等を提案してきた。該発明はポリエステル樹脂に所定量のイオン性基を含有せしめ、ポリエステル樹脂を水系媒体にマイクロ分散したのち、マイクロ分散体の水中での分散安定性を制御することにより緩凝集せしめ任意の粒子径、シャープな粒子径分布の粒子を得るものである。かかるポリエステル粒子は、艶消し剤、ブロッキング防止材等の塗料用添加剤等としてポリエステル系バインダーとのマッチングの良さ等の特徴を有するユニークなものであるが隠蔽性を要求される用途、光散乱性を要求される用途、低い比重を要求される用途などにおいて不満足なものであった。

【0003】従来、隠蔽性、光散乱性、低比重、断熱性、軽量性などを要求される用途においては内部に小孔を有する樹脂粒子が用いられている。このような内孔を有する樹脂粒子を製造する方法としては

1) 樹脂粒子中に発泡剤を含有させておき後にこの発泡剤を発泡させる方法。

2) 樹脂にブタン等の揮発性物質を封入しておき、のちにこの揮発性物質をガス化膨張させる方法。

by emulsion polymerization method, suspension polymerization method, seed polymerization method and the dispersion polymerization method or other "polymerization granulating method" was used. But, as for resin particle which is acquired by emulsion polymerization method and suspension polymerization method, the particle diameter range is limited, at same time particle diameter distribution becomes broad ones. resin particle which is acquired by seed polymerization method and dispersion polymerization method, although it possesses sharp particle diameter distribution, becomes expensive ones very. Furthermore, resin particle which is produced above by "polymerization granulating method" namely, emulsion polymerization, suspension polymerization, seed polymerization and dispersion polymerization which are expressed as been self-explanatory even from manufacturing method, is limited in resin particle of vinyl type polymer. polyester binder which is used for paint and adhesive etc widely is something which is superior in adhesiveness to polyester film where commodity is high, but as for particle of above-mentioned vinyl type polymer because always matching is not good vis-a-vis binder of polyester, the resin particle which is substituted to these was desired. these inventors consisted of polyester resin which is a condensed polymer, at same time possessed sharp particle diameter distribution furthermore, with optional average particle diameter, proposed the Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 212444 etc as resin particle whose production with industrial scale is possible. said invention containing ionic group of predetermined amount in polyester resin, gentle cohering polyester resin microdispersion after doing, by controlling dispersion stability at underwater of microdispersion body in aqueous medium, optional particle diameter, is something which obtains particle of sharp particle diameter distribution. This polyester particle is unique ones which possess good quality or other feature of matching of polyester binder as matting agent and prevention of blocking material or other paint additive etc, but they were unsatisfactory ones in application which application and the light scattering property which hiding property are required is required and application etc which the low density is required.

[0003] Until recently, resin particle which possesses small hole in interior regarding application which hiding property, light scattering property, low specific gravity, insulating ability and lightness etc is required is used. Produces resin particle which possesses this kind of inner hole as method which

Method which 1) contains blowing agent in resin granule and afterwards this blowing agent foams.

Method which 2) encloses butane or other volatile substance to resin, afterwards the gasification blistering does this volatile substance.

3) 樹脂を溶融させ、これに空気等の気体ジェットを吹き付け、気泡を封入する方法。

4) 樹脂粒子内部にアルカリ膨潤性の物質を含有させておき、この樹脂粒子にアルカリ性液体を浸透させてアルカリ膨潤性の物質を膨張させる方法。

等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしこれらの方法はいずれも条件等の制御が難しく所望の内孔を有する樹脂粒子を効率よく確実に製造することが困難である。また一般の樹脂粒子と同様、主としてビニル系ポリマーの樹脂粒子に適用される方法であり、縮合系ポリマーに適用することは困難である。以上述べてきたように従来の技術によれば、内部に空孔を有する樹脂粒子はビニル系ポリマーに限られ、ポリエステル系バインダーとのマッチングに優れる、任意の平均粒子径、シャープな粒子径分布を有し、かつ内孔を有する樹脂粒子は知られていなかった。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、20～2000eq./tonの範囲でイオン性基を含有するポリエステル樹脂を主成分とし、体積平均粒子径Dが0.5～100μmの範囲であり、粒子内部に気体または液体にて満たされた単一または複数の独立空孔が存在し、空孔率が1～99vol%の範囲であることを特徴とするポリエステル粒子である。

【0006】本発明の粒子は体積平均径Dが0.5～100μmの範囲であることが必須であり、1～50μmの範囲が好ましく、さらに2～25μmの範囲が、またさらに2～15μmが、なおさらに2～9μmの範囲が好ましい。体積平均径がこの範囲以下では粒子のハンドリングが困難となり、またこの範囲以上では塗料用添加剤等としては実用的でない。本発明の粒子の粒子径分布は、粒子径0.5D～2.0Dの範囲の粒子が全体の70wt%以上を占めることが望ましく、好ましくは80wt%以上、さらには85wt%以上、またさらには90wt%以上を占めることが好ましい。また、別表現によれば、70wt%以上が占める粒子径範囲は0.6D～1.8Dの範囲が好ましく、さらに0.7D～1.5Dの範囲が、またさらには0.8D～1.3Dの範囲が、なおさらには0.9D～1.2Dの範囲であることが好ましい。また、標準偏差を平均値で除した値である変動係数は30%以下であることが望ましく、好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下、またさらには10%以下であることが好ましい。

3) melting resin, method which blows air or other gas jet to this,encloses gas bubble.

Method where 4) it contains substance of alkali swella ble in the resin particle interior, alkaline solution permeates to this resin particle and blistering it does the substance of alkali swellable.

Such as is known.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] But these method in each case producing resin particle where condition or other control has desired inner hole seriously efficiently securely are difficult. In addition it is a method which is applied to resin particle of vinyl type polymer mainly similar to general resin particle, it is difficult to apply to the condensed polymer. As above expressed, if by Prior Art, resin particle which possesses the void in inside is limited by vinyl type polymer, is superior in matching of polyester binder, optional average particle diameter, it possessed sharp particle diameter distribution, resin particle which at same time possesses inner hole was not informed.

[0005]

[Means to Solve the Problems] Namely this invention designates polyester resin which contains ionic group in range of 20 to 2000eq./ton as main component, volume average particle diameter D is range of 0.5 to 100 μm, the independent void of one or a plurality which in particle inside is filled up with the gas or liquid exists, it is a polyester particle which designates that the hole ratio is range of 1 to 99 vol% as feature.

[0006] As for particle of this invention it is necessary, for volume average diameter D to be range of 0.5 to 100 μm, range of 1 to 50 μm is desirable, furthermore range of 2 to 25 μm, in addition furthermore 2 to 15 μm, all the more range of 2 to 9 μm is desirable. volume average diameter with this limit or less handling of particle becomes difficult, in addition with this limit or greater it is not a practical as paint additive etc. As for particle diameter distribution of particle of this invention, it is desirable for the particle of range of particle diameter 0.5D to 2.0D to occupy 70 wt% or greater of entirety, the preferably 80 wt% or greater, furthermore 85 wt% or greater, in addition furthermore it is desirable to occupy 90 wt% or greater. In addition, according to separate table reality, particle diameter range which 70 wt% or greater occupies range of 0.6D to 1.8D is desirable, furthermore range of the 0.7D to 1.5D, in addition furthermore range of 0.8D to 1.3D, all the more being a range of 0.9D to 1.2D is desirable. In addition, as for variance which is a value which divides standard deviation with mean value it is

【0007】本発明の粒子は粒子内部に単一または複数の独立空孔を有するものである。本発明ではそのいずれの場合においても空孔率が1～99 vol%の範囲であることを必須とする。ここに空孔率とは粒子の内孔容積を粒子の見かけ体積で除した値である。空孔率は2～98 vol%の範囲が好ましく、さらに5～95 vol%が、またさらには10～95 vol%の範囲が、なおさらには20～90 vol%の範囲が好ましい。かかる空孔は気体または液体にて満たされており、気体としては空気、窒素、2酸化炭素等が好ましく、液体としては水が好ましい。本発明の粒子は特にこれを限定するものではないが、乾燥した際、すなわち空孔が気体で満たされた場合の見かけ比重が0.1～1.3の範囲であることが好ましく、さらに0.2～1.2の範囲が、またさらに0.5～1.0の範囲が好ましい。

【0008】本発明の粒子はポリエステル樹脂を主成分とする。ポリエステル樹脂は全樹脂成分の50 wt%以上の使用が必須であり、80 wt%以上が好ましく、さらに90 wt%以上、またさらに95 wt%以上、なおさらに98 wt%以上含有されることが好ましい。本発明におけるポリエステル樹脂とは多価カルボン酸類と多価アルコール類からなる。ポリエステル樹脂に用いられる多価カルボン酸類としては、例えば、

・テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,5-ナフタルレンジカルボン酸、2,6-ナフタルレンジカルボン酸、9,10-アントラセンジカルボン酸、9,10-アントラセンジプロピオン酸、ジフェン酸、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸、スルホテレフタル酸、およびまたはそれらの金属塩、アンモニウム塩などの芳香族ジカルボン酸、

・p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸などの芳香族オキシカルボン酸、

・コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、

・フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、等の脂肪族不飽和多価カルボン酸、

・フェニレンジアクリル酸等の芳香族不飽和多価カルボン酸

desirable to be a 30 % or lower, preferably 20 % or lower, furthermore preferably 15 % or lower, in addition furthermore it is desirable to be a 10 % or lower.

[0007] Particle of this invention is something which possesses independent void of one or a plurality in particle inside. With this invention which it makes that hole ratio is range of 1 to 99 vol% in necessary. hole ratio is value which divides inner hole volume of particle with the apparent volume of particle here. hole ratio range of 2 to 98 vol% is desirable, furthermore 5 to 95 vol%, in addition furthermore range of 10 to 95 vol%, all more range of 20 to 90 vol% is desirable. This void is filled up with gas or liquid, air, the nitrogen and 2 carbon monoxide etc are desirable as gas, water is desirable as liquid. particle of this invention is not something which limits especially this. Case, namely it is desirable for apparent specific gravity when void which it dries it is filled up with gas to be range of 0.1 to 1.3 furthermore range of 0.2 to 1.2, in addition furthermore range of the 0.5 to 1.0 is desirable.

[0008] Particle of this invention designates polyester resin as main component. polyester resin use of 50 wt% or greater of total resin component is necessary, 80 wt% or greater is desirable, furthermore 90 wt% or greater, in addition furthermore 95 wt% or greater and all more 98 wt% or greater it is desirable to be contained. polyester resin in this invention it consists polybasic carboxylic acid and of polyhydric alcohols. As polybasic carboxylic acid which are used for polyester resin, for example

* terephthalic acid, isophthalic acid, orthophthalic acid, 1,5-naphthalene dicarboxylic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 9,10-anthracene dicarboxylic acid, 9,10-anthracene dipropionic acid, diphenic acid, sulfoterephthalic acid, 5-sulfo isophthalic acid, 4-sulfo phthalic acid, 4-sulfo naphthalene-2,7 dicarboxylic acid and 5(4-sulfo phenoxy) isophthalic acid, those metal salt of sulfoterephthalic acid and and/or ammonium salt or other aromatic dicarboxylic acid,

* p-hydroxybenzoic acid and p-(hydroxyethoxy) benzoic acid or other hydroxyaromatic carboxylic acid,

* succinic acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid and dodecane dicarboxylic acid or other aliphatic dicarboxylic acid,

* fumaric acid, maleic acid, itaconic acid, mesaconic acid, citraconic acid and or other aliphatic unsaturated polybasic carboxylic acid,

* phenylene diacrylic acid or other aromatic unsaturated polybasic carboxylic acid

・ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、等の脂環族ジカルボン酸、

・トリメリット酸、トリメシク酸、ピロメリット酸等の三価以上の多価カルボン酸等を例示できる。

【0009】本発明においては、多価カルボン酸類の一部、モノカルボン酸類を併用しても良い。モノカルボン酸類としては芳香族モノカルボン酸類が好ましい。芳香族モノカルボン酸としては例えば、安息香酸、クロロ安息香酸、ブロモ安息香酸、パラヒドロキシ安息香酸、ナフタレンカルボン酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、サリチル酸、チオサリチル酸、フェニル酢酸、およびこれらの低級アルキルエステル、スルホ安息香酸モノアンモニウム塩、スルホ安息香酸モノナトリウム塩、シクロヘキシルアミノカルボニル安息香酸、n-ドデシルアミノカルボニル安息香酸、ターシャールブチル安息香酸、ナフタレンカルボン酸、アントラセンカルボン酸、ターシャールブチルナフタレンカルボン酸等を用いることができ、また特にターシャールブチル安息香酸を使用することがより好ましい。該芳香族モノカルボン酸の使用量は酸成分に対して2~25mol%、さらに5~20mol%、またさらに8~16mol%の使用がより好ましい。本発明ではかかる多価カルボン酸成分の5mol%以上の不飽和脂肪族多価カルボン酸を用いることができる。本発明における不飽和脂肪族多価カルボン酸としてはフマル酸、マレイン酸の使用が好ましくさらにフマル酸の使用が好ましい。不飽和脂肪族多価カルボン酸の使用は酸成分に対し5mol%以上が必須であり、20~50mol%が好ましく、30~50mol%がさらに好ましい。

【0010】ポリエステル樹脂に用いられる多価アルコール類としては脂肪族多価アルコール類、脂環族多価アルコール類、芳香族多価アルコール類等を例示できる。

・脂肪族多価アルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の脂肪族ジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等のトリオールおよびテトラオール類等を例示できる。

【0011】・脂環族多価アルコール類としては1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェ

* hexahydrophthalic acid, tetrahydrophthalic acid and or other cycloaliphatic dicarboxylic acid,

* trimellitic acid, trimesic acid and polybasic carboxylic acid etc of pyromellitic acid or other trivalent or greater can be illustrated.

[0009] Regarding to this invention, it is good to poly basic carboxylic acid jointly using part and the mono carboxylic acid. aromatic mono carboxylic acid are desirable as mono carboxylic acid. for example benzoic acid, chloro benzoic acid, bromo benzoic acid, p-hydroxybenzoic acid, naphthalenecarboxylic acid, 4-methyl benzoic acid, the 3 methyl benzoic acid, salicylic acid, thiosalicylic acid, phenylacetic acid, and these lower alkyl ester, be able to use sulfobenzoic acid mono ammonium salt, sulfobenzoic acid mono sodium salt, cyclohexyl aminocarbonylbenzoic acid, n-dodecyl aminocarbonylbenzoic acid, t-butyl benzoic acid, naphthalenecarboxylic acid, the anthracene carboxylic acid and t-butyl naphthalenecarboxylic acid etc as aromatic mono carboxylic acid, it is more desirable in addition to use especially t-butyl benzoic acid. As for usage of said aromatic mono carboxylic acid 2 to 25 mol %, furthermore 5 to 20 mol %, in addition furthermore use of 8 to 16 mol % is more desirable vis-a-vis the acid component. With this invention unsaturated aliphatic polybasic carboxylic acid of 5 mol % or more of polybasic carboxylic acid component which can be used. Use of fumaric acid and maleic acid to be desirable furthermore use of the fumaric acid is desirable as unsaturated polybasic carboxylic acid in this invention. As for use of unsaturated polybasic carboxylic acid 5 mol % or more is necessary vis-a-vis acid component, the 20 to 50 mol % is desirable, 30 to 50 mol % furthermore is desirable.

[0010] Aliphatic polyhydric alcohols, cycloaliphatic polyhydric alcohols and aromatic polyhydric alcohols etc can be illustrated as polyhydric alcohols which is used for polyester resin.

As * aliphatic polyhydric alcohols, ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-propanediol, 2,3-butanediol, 1,4-butanediol, the 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol and 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, polyethylene glycol, polypropylene glycol, polytetramethylene glycol or other aliphatic diols, trimethylol ethane, trimethylol propane, the glycerine and pentaerythritol or other triol and tetraol etc can be illustrated.

[0011] Ethylene oxide addition product and propylene oxide addition product, tricyclodecane diol and tricyclodecane dimethanol etc of 1,4-cyclohexanediol,

ノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール等を例示できる。

・芳香族多価アルコール類としてはパラキシレングリコール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1, 4-フェニレングリコール、1, 4-フェニレングリコールのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物等を例示できる。

・さらにポリエステルポリオールとして、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られる、ラクトン系ポリエステルポリオール類等を例示することができる。

・またカルボン酸類と同様、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂環族アルコール等のモノアルコールを用いることができる。

【0012】本発明におけるポリエステル樹脂のガラス転移点は40℃以上が好ましく、45℃以上、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは60℃以上、またさらに好ましくは70℃以上である。ガラス転移点がこれより低い場合には、取扱い中あるいは保存中にブロッキングする傾向がみられ、得られる粉体をハンドリングすることが困難となる場合がある。本発明のポリエステル樹脂の数平均分子量は1000~20000の範囲が好ましい。また、2000以上5000以下の範囲が好ましく、3000以上4000以下の範囲がさらに好ましい。

【0013】本発明においてはイオン性を20~2000eq./tonの範囲でポリエステル樹脂に含有することが必須である。イオン性基としては、スルホン酸基、カルボキシル基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基もしくはそれらのアンモニウム塩、金属塩等のアニオン性基、または第1級ないし第3級アミン基等のカチオン性基であり、好ましくは、スルホン酸アルカリ金属塩の基、カルボン酸アンモニウム塩基を用いることができる。これらイオン性基はポリエステルに共重合された形態、あるいは高分子末端に導入された形態にて含有されることが好ましい。ポリエステルに共重合可能なスルホン酸金属塩基含有多価カルボン酸としては、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7ジカルボン酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸、およびまたはそれらの塩を例示することができる。またスルホ安息香酸の金属塩を併用することによって高分子末端にスルホン酸金属塩基を導入することができる。塩としてはアンモニウム系イオン、Li、Na、K、Mg、Ca、Cu、Fe、Ni、Co、Al等の塩があげられ、特に好ましいものはK塩またはNa塩である。

the 1,4 - cyclohexane dimethanol, spiro glycol, hydrogenated bisphenol A and hydrogenated bisphenol A can be illustrated as the * cycloaliphatic polyhydric alcohols.

Ethylene oxide addition product of paraxylene glycol, metaxylene glycol, ortho xylene glycol, 1,4 - phenylene glycol and 1,4 - phenylene glycol, the ethylene oxide addition product and propylene oxide addition product etc of bisphenol A and bisphenol A can be illustrated as * aromatic polyhydric alcohols.

* furthermore as polyester polyol, ring opening polymerization doing ϵ -caprolactone or other lactone, it is impossible to be acquired, to illustrate lactone polyester polyols etc.

Similarity to * and carboxylic acid, aliphatic alcohol, aromatic alcohol and the cycloaliphatic alcohol or other monoalcohol can be used.

【0012】Glass transition temperature of polyester resin in this invention 40 °C or higher is desirable, 45 °C or higher and preferably 50 °C or higher, furthermore preferably 60 °C or higher, in addition furthermore it is preferably 70 °C or higher. When glass transition temperature is lower than this, you can see tendency which the blocking is done in handling, or while retaining handling the powder which is acquired there are times when it becomes difficult to do. number average molecular weight of polyester resin of this invention range of 1000 to 20000 is desirable. In addition, range of 2000 or greater 5000 or below is desirable, range of 3000 or greater 4000 or below furthermore is desirable.

【0013】Regarding to this invention, ionic group it is necessary in range of the 20 to 2000eq./ton to contain in polyester resin. As ionic group, sulfonic acid group, carboxyl group, sulfuric acid group, phosphoric acid group, phosphonic acid group, the phosphinic acid group or those ammonium salt, metal salt or other anionic group or it is a primary or tertiary amine basic or other cationic group, basis and ammonium carboxylate basis of preferably and sulfonic acid alkali metal salt can be used. As for these ionic group it is desirable to be contained with shape which is introduced into shape or polymer end which is copolymerized in polyester. It is possible sulfoterephthalic acid, 5 - sulfo isophthalic acid, 4 - sulfo phthalic acid, 4 - sulfo naphthalene - 2,7 dicarboxylic acid and the 5 (4 - sulfo phenoxy) isophthalic acid, to illustrate those salt of and/or to the polyester as copolymerizable metal sulfonate group-containing polybasic carboxylic acid. In addition metal sulfonate group can be introduced into polymer end by jointly using metal salt of sulfobenzoic acid. As salt ammonium ion, Li, Na, K, the Mg, Ca, Cu,

【0014】カルボキシル基はポリエステル重合末期にトリメリット酸等の多価カルボン酸を系内に導入することにより高分子末端に付加することができる。さらにこれをアンモニア、水酸化ナトリウム等にて中和することによりカルボン酸塩の基に交換することができる。これらイオン性基の含有量は、該ポリエステル樹脂に対し、20～2000eq./tonの範囲が必須であり、好ましくは20～500eq./ton、さらの好ましくは50～200eq./tonである。以上が本発明の中空ポリエステル樹脂粒子を特徴付ける必須要件である。

【0015】以下に本発明のポリエステル樹脂粒子を得るための具体的方法について述べる。本発明の中空ポリエステル樹脂粒子を得る方法としては、

- ・ポリエステル粒子の形成と同時に中空化する方法。
- ・中実ポリエステル粒子を後処理により中空化する方法。

の2種に大別できる。

【0016】前者としては、

1)イオン性基含有ポリエステル樹脂を水溶性有機化合物に溶解し、ついで水を添加することによりW/O/W型エマルジョンを形成させて中空粒子を得る方法を例示できる。後者としては、

2)イオン性基含有ポリエステル樹脂の中実粒子を水系媒体中にガラス転移温度以上に加熱処理する方法、

3)イオン性基含有ポリエステル樹脂粒子の水系分散体に水溶性有機化合物を添加した後、共沸により該水溶性有機化合物を除去する際に中空化する方法、

4)イオン性基含有ポリエステル樹脂粒子の水系分散体に溶剤を添加し、粒子を膨潤せしめた後にスプレイドライ等の方法にて乾燥させる際に中空化する方法、

等を例示することができる。後者2)～4)の方法において用いられる中実ポリエステル粒子としては、イオン性基含有ポリエステル樹脂を粉砕分級して得られる樹脂粒子を用いても良いが、好ましくは以下に述べる方法にて得られるポリエステル樹脂粒子を用いることが好ましい。

Fe and Ni. Those where it can increase Co and Al or other salt, especially are undesirable are K salt or Na salt.

[0014] It can add carboxyl group to polymer end by introducing trimellitic acid or other polybasic carboxylic acid into the inside of system in end of polymerization of polyester. Furthermore you can exchange to basis of carbonate this by neutralizing with ammonia and sodium hydroxide etc. As for content of these ionic group, range of 20 to 2000eq./ton is necessary vis-à-vis said polyester resin, is preferably 50 to 200eq./ton of preferably 20 to 500eq./ton and plate. It is a essential requisite where or more characterizes hollow polyester resin particle of this invention.

[0015] You express concerning concrete method in order to obtain polyester resin particle of this invention below. As method which obtains hollow polyester resin particle of this invention,

Simultaneously with formation of * polyester particle making hollow method which is done.

* center-filled polyester particle with post-treatment making hollow method which is done.

It can roughly classify to 2 kinds.

[0016] As former,

1) it can melt ionic group-containing polyester resin in water soluble organic compound, forming W/O/W type emulsion by next adding water, it can illustrate method which obtains the hollow particle. As the latter,

2) center-filled particle of ionic group-containing polyester resin in aqueous medium in glass transition temperature or greater heat treatment the method of doing.

When 3) after adding water soluble organic compound to aqueous dispersion of ionic group-containing polyester resin particle, removing said water soluble organic compound with azeotropic boiling, making hollow method of doing.

After 4) adds solvent to aqueous dispersion of ionic group-containing polyester resin particle, swelling doing particle, occasion where it dries with spray dry or other method making hollow the method of doing.

Such as it is possible to illustrate, the latter 2) to 4) regarding to method, milling and classification doing the ionic group-containing polyester resin as faithful polyester particle which is used, making use of resin particle which is acquired it is good, but it is desirable to use polyester resin particle which is acquired with method which is expressed below preferably.

【0017】本発明におけるイオン性基含有ポリエステル樹脂は水分散性を有する。本発明のイオン性基含有ポリエステル樹脂の水系微分散体は公知の任意の方法によって製造することができる。すなわち、イオン性基含有ポリエステル樹脂と水溶性有機化合物とを50～200℃であらかじめ混合し、これに水を加えるか、あるいはイオン性基含有ポリエステル系樹脂と水溶性有機化合物との混合物を水に加え、40～120℃で攪拌することにより製造される。あるいは水と水溶性有機化合物との混合溶液中にイオン性基含有ポリエステル系樹脂を添加し、40～100℃で攪拌して分散させる方法によっても製造される。水溶性有機化合物としてはエタノール、ブタノール、イソプロパノール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、等を使用することができる。界面活性剤を併用は好ましくないが、特に使用を制限するものではない。このようにして得られる水系微分散体の平均粒子径は概ね0.01～1.0μm程度である。かかるイオン性基含有ポリエステル樹脂の水系微分散体に、該イオン性基含有ポリエステル樹脂が可塑化する条件下において、電解質等の添加等の手段により、該微分散粒子を凝集領域に導き粒子成長させることによりポリエステル粒子を得ることができる。

【0018】本発明において用いられる電解質としては、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、リン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、塩化コバルト、塩化ストロンチウム、塩化セシウム、塩化バリウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化ルビジウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、酢酸カリウム、安息香酸ナトリウム等に代表される一般的な無機あるいは有機の水溶性塩を用いることができる。これら電解質の濃度は1価の電解質を用いる場合0.01～2.0mol/l、さらには0.1～1.0mol/l、またさらには0.2～0.8mol/lの範囲が好ましい。さらに多価の電解質を用いる場合その添加量はより少ない量でよい。本発明においては、前記電解質を系内にあらかじめ仕込むか、ないしは後添加することにより目的を十分に達成することが可能であるが、好ましくは「電解質前駆体を添加した後に電解質化する」ことによりさらに良質のポリエステル樹脂粒子を得ることができる。

【0019】電解質前駆体としては例えば低温で難溶性、高温にて易溶性の塩、pH、温度、圧力、光照射、等で分解し電解質化する化合物、等を例示できる。本発明ではアミノアルコー

[0017] Ionic group-containing polyester resin in this invention has water dispersibility. It can produce aqueous microdispersion of ionic group-containing polyester resin of this invention with optional method of public knowledge. namely, ionic group-containing polyester resin and water soluble organic compound it mixes beforehand with 50 to 200 °C, adds the water to this, or it is produced by agitating with 40 to 120 °C blend of ionic group-containing polyester resin and water soluble organic compound in addition to water. Or it adds ionic group-containing polyester resin in mixed solution of water and water soluble organic compound, agitates with 40 to 100 °C and with method which is dispersed it is produced. ethanol, butanol, isopropanol, ethyl cellosolve, butyl cellosolve, dioxane, the tetrahydrofuran, acetone and methylethylketone, such as you can use as water soluble organic compound. surfactant combined use is not desirable. It is not something which restricts especially use. average particle diameter of aqueous microdispersion which is acquired in this way is 0.01 to 1.0 μm extent in general. In aqueous microdispersion of this ionic group-containing polyester resin, said microdispersing particle is led to gentle cohesion region in under condition which said ionic group-containing polyester resin plasticizes, with electrolyte or other addition or other means, and polyester particle can be acquired by particle growth doing.

[0018] Regarding to this invention, you can use water soluble salt of general inorganic or organic which is represented in sodium sulfate, ammonium sulfate, potassium sulfate, magnesium sulfate, phosphoric acid sodium, the phosphoric acid dihydrogen sodium, disodium hydrogen phosphate, ammonium chloride, calcium chloride, cobalt chloride, strontium chloride, the cesium chloride, barium chloride, nickel chloride, magnesium chloride, rubidium chloride, sodium chloride, the potassium chloride, sodium acetate, ammonium acetate, potassium acetate and sodium benzoate etc as electrolyte which is used. As for concentration of these electrolyte when electrolyte of monovalent is used, the 0.01 to 2.0 mol/l, furthermore 0.1 to 1.0 mol/l, in addition furthermore range of the 0.2 to 0.8 mol/l is desirable. Furthermore when electrolyte of polyvalent is used, addition quantity may be a less quantity. Regarding to this invention, achieving object to fully you insert the aforementioned electrolyte in inside of system beforehand or, or by post addition doing it is possible furthermore it can acquire polyester resin particle of the good quality, but due to preferably "After adding electrolyte precursor to electrolyte it converts," especially.

[0019] With for example low temperature salt of ease of solubility, pH, temperature, pressure and illumination, such as with it can disassemble with

ル類とカルボン酸類とのエステル化合物類を好ましい電解質前駆体として使用できる。かかるエステル化合物はアミノ基を有するため水溶性を示し、その水溶液はアルカリ性を示す。かかるアルカリ水溶液を昇温した場合エステル結合は加水分解しアミノアルコール類とカルボン酸との塩となる。アミノ基は実際には第一級アンモニウム基ないし第三級アンモニウム基として機能する。本発明において好ましいアミノアルコール類としてはアミノエタノール、1, 3-アミノプロパノール、1, 4-アミノブタノール、ジメチルアミノエタノール、1, 3-ジメチルアミノプロパノール、ジエチルアミノエタノール、ジエチルアミノプロパノール等を用いることができる。カルボン酸類としては例えば、安息香酸およびその誘導体、ナフタレンカルボン酸、およびその誘導体、サリチル酸、チオサリチル酸、フェニル酢酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ラウリル酸、ステアリル酸、アクリル酸、メタクリル酸等を用いることができる。さらに本発明においてはこれらアミノアルコール類とカルボン酸類との任意の組合せのエステルを電解質前駆体として好ましく用いることができる。

【0020】このようにして得られたポリエステル粒子は、実質球形であり、かつ、シャープな粒子径分布を有し、高濃度で高温分散染色が可能である。かくして得られるポリエステル粒子は体積平均粒子径 D を $1 \sim 100 \mu m$ の範囲にて自由に制御可能であり（電解質濃度と温度、時間による）、粒子径分布は粒子径 $0.5D \sim 2.0D$ の範囲の粒子が全体の80重量%以上を占め、変動係数が30%以下のシャープなものとなり、平均真球度（短径／長径）0.8以上という実質的に球形のポリエステル粒子となる。

【0021】懸濁重合等により得られるビニル系ポリマーの粒子に対する本発明の粒子の特異性はポリエステル樹脂の物性の多様性のみならず、このようなポリエステル粒子の形状、粒子径分布にも発揮される。一般の懸濁重合粒子は特に粒子径分布がブロードであり変動係数30%程度以上のものしか得られない。本発明では粒子化条件の調整により粒子径 $0.5D \sim 2.0D$ の範囲の粒子が全体の80重量%以上、好ましくは85重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上、またさらに好ましくは95重量%以上のものを得ることができる。また変動係数は30%以下、好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下、またさらに好ましくは10%以下とすることができる。また平均真球度（短径／長径）0.8以上、好ましくは0.85以上、さらに好ましくは0.9以上、なおさらに好ましくは0.95以上とすることができる。なおここに変動係数とは標準偏差を平均値にて除した値を云う。

poorly soluble and the high temperature as electrolyte precursor and to electrolyte compound which is converted, such as it can illustrate. With this invention you can use ester compound of amino alcohols and carboxylic acid as the desirable electrolyte precursor. This ester compound in order to possess amino group, shows water solubility, aqueous solutions show alkalinity. When temperature rise it does this aqueous alkali solution, hydrolysis it does ester bond and becomes salt of amino alcohols and carboxylic acid. amino group actually functions as primary ammonium group or tertiary ammonium group. Regarding to this invention, you can use aminoethanol, 1,3 - aminopropanol, 1,4 - aminobutanol, the dimethylamino ethanol, 1,3-di methylamino propanol, diethyl aminoethanol and diethyl aminopropanol etc as desirable amino alcohols. for example benzoic acid and its derivative, naphthalenecarboxylic acid, and its derivative, salicylic acid, the thiosalicylic acid, phenylacetic acid, acetic acid, propanoic acid, butanoic acid, octanoic acid, the decanoic acid, dodecanoic acid, lauric acid, stearic acid, acrylic acid and methacrylic acid etc can be used as carboxylic acid. Furthermore regarding to this invention, these you can use desirably with the ester of optional combination with amino alcohols and carboxylic acid as the electrolyte precursor.

[0020] Polyester particle which it acquires in this way is substantial sphere, at the same time, it possesses sharp particle diameter distribution, high temperature dispersion dyeing is possible in high concentration. As for polyester particle which is acquired in this way of volume average particle diameter D it is a controllable freely in range of 1 to 100 μm and (electrolyte concentration and temperature, it depends on time.), particle diameter distribution the particle of range of particle diameter $0.5D$ to $2.0D$ occupies 80 weight % or more of entirety, the variance becomes sharp ones of 30 % or lower, calls even perfect sphericity (short diameter / major diameter) 0.8 or more substantially it becomes polyester particle of sphere.

[0021] Specificity of particle of this invention for particle of vinyl type polymer which is acquired by suspension polymerization etc diversity of property of polyester resin furthermore, shape of this kind of polyester particle, is shown even in the particle diameter distribution. General suspension polymerization particle especially particle diameter distribution is broad and only those of the variance 30 % or more it can acquire. With this invention particle of range of particle diameter $0.5D$ to $2.0D$ 80 weight % or more of entirety, the preferably 85 weight % or more, furthermore preferably 90 weight % or more, in addition furthermore can acquire those of preferably 95 weight % or more with adjustment of particle conversion condition. In addition 30 % or lower and

【0022】このようにして得られたポリエステル樹脂粒子を前述したように、水系媒体に分散した状態にて、

・ガラス転移温度以上に加熱処理する方法、

・水溶性有機化合物を添加した後に共沸により該水溶性有機化合物を除去する際に中空化する方、

・溶剤を添加し、粒子を膨潤せしめた後にスプレードライ等の方法にて乾燥させる際に中空化する方法、

等の方法に処することにより所定の中空粒子を得る。本発明においては、ガラス転移温度以上に加熱処理する方法を用いることが最も好ましく、この方法によれば、加熱処理の温度、系内の電解質濃度により中空度を任意に制御できる。処理温度としてはポリエステル樹脂のガラス転移温度から200℃までの間の温度が好ましく、140℃以下の温度がさらに好ましく100℃以下がなお好ましく90℃以下がさらに好ましい。電解質濃度は0.2mol/l以下の範囲が好ましく、0.1mol/l以下がなお好ましく、0.05mol/l以下がさらに好ましい。

【0023】本発明のポリエステル樹脂粒子には、粒子成長過程においてヘテロ凝集により異種の水分散体を取り込むことができる。また染料等にて着色されたポリエステル微分散体もちいれることもできる。このようにして粒子の着色および機能化が可能である。異種の水分散体とは例えば顔料、ラテックス、カーボンブラック、等の分散体である。得られた粒子は洗浄脱水の後、凍結乾燥、噴霧乾燥、流動乾燥、真空乾燥等の手段により乾燥粉体として取り出される。もちろん用途によっては水系媒体に分散した状態のまま使用される。

【0024】かくして得られるポリエステル樹脂を主成分とす

preferably 20 % or lower , furthermore preferably 15 % or lower , in addition furthermore it can designate variance as preferably 10 % or lower. In addition even perfect sphericity (short diameter / major diameter) 0.8 or more , preferably 0.85 or greater , furthermore preferably 0.9 or greater and the all more it can make preferably 0.95 or greater. Furthermore it is value which here removal does the standard deviation variance with mean value .

[0022] As mentioned earlier polyester resin particle which it acquires in this way, with the state which is dispersed to aqueous medium,

In * glass transition temperature or greater heat treatment method of doing.

After adding * water soluble organic compound, when removing said water soluble organic compound with azeotropic boiling , then making hollow method of doing.

After adds * solvent, swelling doing particle, occasion where it dries with spray dry or other method making hollow method of doing.

Specified hollow particle is obtained by place doing in or other method. Regarding to this invention, it is most desirable in * glass transition temperature or greater, to use the method which heat treatment it does can control hollowness optionally according to this method, temperature of heat treatment, with electric field quality concentration of inside of system. Furthermore and temperature between to 200 °C is desirable from the glass transition temperature of polyester resin as treatment temperature, temperature of 140 °C or below furthermore is desirable 100 °C or below to be desirable 90 °C or below furthermore is desirable. electrolyte concentration range below 0.2 mol/l is desirable, furthermore below the 0.1 mol/l is desirable, or less of 0.05 mol/l furthermore is desirable.

[0023] In particle growth process is possible fact that a aqueous dispersion of different kind is taken in with hetero cohesion to polyester resin particle of this invention. In addition it is possible also to use polyester microdispersion which colors with the dye etc. Coloration and functionalized of particle are possible this way. aqueous dispersion of different kind is for example pigment , latex , carbon black and the or other dispersion. particle which is acquired is removed after washing dehydration, with lyophilizing , spray drying , flow drying and vacuum drying or other means as the dry powder. Of course, while it is a state which is dispersed to aqueous medium depending upon application it is used.

[0024] When hollow resin particle which designates p

る中空樹脂粒子は内部に適当なる空孔を有するために、光線の散乱効果が高く、塗料用添加剤として用いた場合高度な白色性を演出することができる。また内部の空孔の保温効果により高い断熱性を期待できる。さらに内部の空孔に気体を満たした場合、見かけの比重が小さいために軽量化に有利である。また同様の理由により見かけの比誘電率が小さいため低誘電材料としても有用である。またポリエステル樹脂内に不飽和二重結合を有する場合には架橋等の手段により耐熱性、耐溶剤性を改善することが可能である。これらの作用は従来より知られたビニル系ポリマーの中空樹脂粒子にも期待されるものであるが、本発明においてはさらに主構成成分にポリエステル樹脂を用いているため汎用性の高いポリエステルフィルムへの接着性が高いポリエステル系バインダーとのマッチングに優れ、かかるバインダーに配合した場合において優れた効果を得ることができる。

olyester resin which is acquired in this way as main component suitable in order to possess void, scattering effect of light is high in inside, uses as paint additive high-level whiteness can be produced. In addition high insulating ability can be expected with temperature retention effect of void of inside. Furthermore when gas is filled up in void of inside, because density of apparent is small it is profitable in weight reduction. In addition because dielectric constant of apparent is small due to similar reason it is useful as low dielectric material. In addition when it possesses unsaturated double bond inside polyester resin, it is possible to improve heat resistance and solvent resistance with crosslinking or other means. These actions it is something which is expected to also hollow resin particle of the vinyl type polymer which is known from until recently but, regarding to the this invention, furthermore because polyester resin is used for main constituent, it is superior in matching of polyester binder where adhesiveness to polyester film which the commodity is high is high when it combines to this binder in, it can acquire effect which is superior.

【0025】以下に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらになんら限定される物ではない。

[0025] Working Example is shown below, this invention is explained furthermore in detail, but this invention is not something which is limited in these.

【実施例】

[Working Example(s)]

【ポリエステル樹脂 (A1) ~ (A3)、(A6) の重合】

[Polymerization of polyester resin (A1) to (A3) and (A6)]

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

In autoclave which has thermometer and stirrer,

テレフタル酸ジメチルエステル 80
重量部、

Dimethyl terephthalate ester 80 parts by weight,

イソフタル酸ジメチルエステル 80
重量部、

Dimethyl isophthalate ester 80 parts by weight,

5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル 6
重量部、

Sodium 5-sulfoisophthalic acid dimethyl ester 6 parts by weight,

エチレングリコール 68
重量部、

Ethylene glycol 68 parts by weight,

ネオペンチルグリコール 114
重量部、および

Neopentyl glycol 114 parts by weight, and

テトラブトキシチタネート 0.1
重量部

Tetra butoxy titanate 0.1 parts by weight

を仕込み 120 ~ 220 °C で 120 分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、反応系の温度を 180 °C に下げ、

You inserted and 120 min heated with 120 to 220 °C and did transesterification. Next, temperature of reaction system in 180 °C lowering,

フマル酸 20
重量部

Fumaric acid 20 parts by weight

ハイドロキノン
重量部

0.1 Hydroquinone
weight

0.1 parts by weight

を加え、200℃にて60分間反応を続け、その後、反応系の温度を220～240℃に上げ、系の圧力1～10mmHgとして60分間反応を続けた結果、共重合ポリエステル樹脂(A1)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂(A1)の組成、ガラス転移温度、酸価、分子量、スルホン酸ナトリウム基当量を表1に示す。ポリエステルの組成はNMR分析、ガラス転移温度はDSC、酸価は滴定、分子量はGPC、スルホン酸ナトリウム基当量はSの定量により求めた。以下、原料を変えて同様に重合を行い、表1に示すポリエステル樹脂(A2)～(A3)を得た。

Including, 60 min reaction was continued with 200 °C, after that, temperature of reaction system was increased to 220 to 240 °C, the result of continuing 60 min reaction as pressure 1 to 10 mmHg of system acquired the copolyester resin (A1). composition of copolyester resin (A1) which is acquired, glass transition temperature, the acid number, molecular weight and sodium sulfonate group equivalent are shown in Table 1. As for composition of polyester as for nmr and glass transition temperature as for the DSC and acid number as for titration and molecular weight it sought the GPC and sodium sulfonate group equivalent with quantification of S. Below, changing starting material, you polymerized in same way, you acquired polyester resin (A2) to (A3) which is shown in Table 1.

[0026]

[0026]

【表1】

[Table 1]

ポリエステル樹脂		実施例					比較例
		A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	
多価 カルボン酸	NDC	—	40	—	—	—	—
	TPA	40	29	49	65	—	50
	IPA	40	29	48	30	—	50
	FA	18	—	—	—	—	—
	MA	—	—	—	—	100	—
	SIP	2	2	3	1	—	—
	TMA	—	—	—	4	—	—
多価アルコール	EG	50	30	40	50	—	50
	NPG	50	70	—	50	—	50
	BPP	—	—	60	—	100	—
T _g [°C]		45	79	67	59	54	58
数平均分子量		3000	2800	2700	3100	2200	3000
重量平均分子量		4500	4300	3700	5300	3500	4500
酸価 [mgKOH]		0.1	0.1	0.1	3.2	16.5	0.0
S当量 [eq./ton]		110	98	125	45	0	0

【ポリエステル樹脂(A4)の重合】

[Polymerization of polyester resin (A4)]

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

In autoclave which has thermometer and stirrer,

ジメチルテレフタレート
部、

128 重量

Dimethyl terephthalate
weight,

128 parts by weight,

エチレングリコール
部、

45 重量

Ethyleneglycol

45 parts by weight,

ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物

Propylene oxide addition product of bisphenol A

部	270 重量	270 parts by weight
テトラブトキシチタネート部	0.1 重量	Tetra butoxy titanate 0.1 parts by weight
を仕込み150~220℃で180分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで反応系の温度を180℃に下げ、		You inserted and 180 min heated with 150 to 220 °C and did transesterification . Next temperature of reaction system in 180 °C lowering,
無水マレイン酸部	29 重量	Maleic anhydride 29 parts by weight
ハイドロキノン部	0.1 重量	Hydroquinone 0.1 parts by weight
を加え、200℃にて60分間反応を続け、その後、反応系の温度を220~240℃に昇温した後、系の圧力を徐々に減じて30分後に10mmHgとし、60分間反応を続けた。その後オートクレーブ中を窒素ガスで置換し、大気圧とした。温度を200℃に保ち無水トリメリット酸を8重量部を加え、60分間反応を行い、表1. に示す共重合ポリエステル樹脂(A5)を得た。		Including, it continued 60 min reaction with 200 °C , afterthat, temperature of reaction system temperature rise after doing, it reduced the pressure of system gradually in 220 to 240 °C and made 10 mmHg after the 30 min, continued 60 min reaction. after that it substituted in autoclave with nitrogen gas, made the atmospheric pressure. It maintained temperature at 200 °C and it reacted 60 min trimellitic anhydride including 8 parts by weight, it acquired copolyester resin (A5) which is shown in the Table 1 ..
[ポリエステル樹脂(A5)の重合] 温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物700重量部、無水マレイン酸196重量部、ハイドロキノン1重量部を仕込み、反応系内に窒素ガスを導入し不活性雰囲気を保ち、0.05重量部のジブチル錫オキシドを加え200度にて反応させ表1. に示すポリエステル樹脂(A5)を得た。		[Polymerization of polyester resin (A5)] In autoclave which has thermometer and stirrer, propylene oxide addition product 700 parts by weight of the bisphenol A, you inserted maleic anhydride 196 parts by weight and hydroquinone 1 part by weight , introduced nitrogen gas into the reaction system and maintained at inert atmosphere, reacting with 200 degrees including dibutyl tin oxide of 0.05 parts by weight, you acquired polyester resin (A5) which it shows in Table 1 ..
【0027】なお、表1. 中		[0027] Furthermore, inside of Table 1 .
NDC は 1, 5-ナフタレンジカルボン酸		As for NDC 1,5 - naphthalenedicarboxylic acid
TPA は テレフタル酸		As for TPA terephthalic acid
IPA は イソフタル酸		As for IPA isophthalic acid
SIP は 5-ナトリウムスルホイソフタル酸		As for SIP sodium 5-sulfoisophthalic acid
FA は フマル酸		As for FA fumaric acid
MA は マレイン酸		As for MA maleic acid
TMA は トリメリット酸		As for TMA trimellitic acid
EG は エチレングリコール		As for EG ethyleneglycol
NPG は ネオペンチルグリコール		As for NPG neopentyl glycol
BPP は ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物(As for BPP propylene oxide addition product (avera

平均分子量350)

T_g は ガラス転移温度

を示す。

【0028】 [ポリエステル水系微分散体の製造] ポリエステル樹脂 (A1) 300重量部、メチルエチルケトン150重量部、テトラヒドロフラン140重量部を80℃にて溶解した後80℃の水680部を添加し、粒子径約0.1 μmの共重合ポリエステル樹脂の水系微分散体とした後、蒸留用フラスコに入れ、留分温度が100℃に達するまで蒸留し、冷却後に水を加え脱溶剤された固形分濃度30%のポリエステル水系微分散粒子 (B1) を得た。以下同様の方法にてポリエステル樹脂 (A2)、(A3) からそれぞれ (B2)、(B3) を得た。ポリエステル (A4) 300部に、ブタノール100部を加え90℃で溶解した後、80℃まで冷却した。さらに共重合ポリエステルの酸価に等量となるように1Nのアンモニア水溶液を加え、80℃を保持し30分間攪拌した後80℃の水500部を添加し共重合ポリエステルの水系微分散体を得た。さらに得られた水微分散体を蒸留用フラスコに入れ、留分温度100℃に達するまで蒸留した後冷却し、最終的に脱溶剤された固形分濃度30%の共重合ポリエステルの水微分散体 (B4) を得た。以下同様の方法にてポリエステル樹脂 (A5) から微分散体 (B5) を得た。樹脂ポリエステル (A6) を用い同様の操作を行ったが微分散体を得ることはできなかった。

【0029】 [ポリエステル粒子の製造：湿式造粒法] 温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の1リットルセパブルフラスコに、ポリエステル水系微分散体 (B1) 300重量部を仕込み80℃に昇温した。次いで、ジメチルアミノエチルメタクリレート20重量%水溶液40重量部を60分間に渡って添加し (0.2 mol/l)、さらに300分間80℃に保った状態で攪拌を続けた。系内の伝導度は約1 mSから25 mSに上昇、pHは10.8から6.7にまで下降した。これより、添加したジメチルアミノエチルメタクリレートはほぼ後完全に加水分解し、ジメチルアミノエタノールとメタクリル酸の塩になっていることが確認された。ポリエステル水系マイクロ分散体に存在したサブミクロンオーダーの粒子径の共重合体は時間とともに合体粒子成長し、表2. に示すポリエステル球状粒子 (C1) を得た。なお表2. 中、平均粒子径、粒子径分布、変動係数はコーンカウンターTA2を用いて測定した。また真球度は粒子の走査電子顕微鏡写真を画像処理装置イメージアナライザーV1 [東洋紡績株式会社製] にて処理することにより測定した。表中DAMはジメチルアミノエチルメタクリレートを示す。以下同様に原料および条件を変えて実験を行い、表2. に示すポリエステル粒子 (C2) ~ (C6) を得た。

ge molecular weight 350) of bisphenol A

As for T_g glass transition temperature

It shows.

[0028] [Production of polyester aqueous microdispersion] After melting polyester resin (A1) 300 parts by weight, methylethyl ketone 150 parts by weight and tetrahydrofuran 140 parts by weight with 80 °C, until it adds water 680 parts of 80 °C, after making aqueous microdispersion of the copolyester resin of particle diameter approximately 0.1 μm, it inserts in distillation flask, the distillation fraction temperature reaches to 100 °C, you distilled, you acquired polyester water-based microdispersing particle (B1) of the solid component concentration 30 % which solvent removal is done after cooling including water. With similar method below each one (B2), (B3) was acquired from polyester resin (A2) and (A3). After melting in polyester (A4) 300 part, with 90 °C including butanol 100 parts, it cooled to 80 °C. Furthermore in order to become equivalent in acid number of copolyester, the 80 °C was kept including aqueous ammonia of 1N, and 30 min after agitating, water 500 part of 80 °C was added and aqueous microdispersion of copolyester was acquired. Furthermore until you insert water microdispersion which is acquired in the distillation flask, reach to distillation fraction temperature 100 °C after distilling, it cooled, it acquired the water microdispersion (B4) of copolyester of solid component concentration 30 % which finally solvent removal is done. With similar method below microdispersion (B5) was acquired from the polyester resin (A5). It operated in same way making use of resin polyester (A6), but it could not obtain microdispersion.

[0029] [Production: wet type granulating method of polyester particle] thermometer, you inserted polyester aqueous microdispersion (B1) 300 parts by weight in four-neck 1 liter separable flask which has condenser and stirring vane and, temperature rise did in 80 °C. Next, it added dimethylamino ethyl methacrylate 20 wt% aqueous solution 40 parts by weight over 60 min and (0.2 mol/l), furthermore it continued agitation with state which is maintained at 300 min 80 °C. As for conductivity of inside of system from approximately 1 mS to 25 mS as for rise and pH from 10.8 it fell to 6.7. From this, almost after hydrolysis it did dimethylamino ethyl methacrylate which is added completely, it was verified that it becomes salt of dimethylamino ethanol and the methacrylic acid. With time engaged body particle growth it did copolymer of particle diameter of submicron order which exists in polyester water-based microdispersion body. it acquired polyester spherical particle (C1) which is shown in the Table 2. Furthermore in Table 2., it measured average particle diameter, particle diameter

distribution and variance making use of Coulter counter TA2. In addition it measured perfect sphericity by treating scanning electron microscope photograph of particle with image processing equipment image analyzer V1 [Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) make]. in the table DAM shows dimethylamino ethyl methacrylate. Below changing starting material and condition in same way, it experimented, it acquired polyester particle (C2) to (C6) which is shown in Table 2 ..

【0030】

[0030]

【表2】

[Table 2]

粒子製法	湿式造粒法						粉砕法	
ポリエステル粒子	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8
ポリエステル樹脂	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 2	A 3	A 6
DAM濃度[mol/l]	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.12	—	—
平均粒径D [μ m]	7.8	3.2	4.4	6.5	6.2	1.8	10.5	10.7
0.5D-2D 占有率[%]	98	97	99	98	99	99	78	75
変動係数 [%]	8.9	10.2	8.6	11.3	9.4	7.5	25.4	26.8
真球度	0.99	0.98	0.99	0.97	0.98	0.98	0.68	0.70

【ポリエステル粒子の製造：粉砕法】 ポリエステル樹脂（A 3）をチョッパーミルにて粗粉砕した後に、超音速ジェットミル PJM200型にて微粉砕し粉砕りゅうし（C 7）を得た。同様にポリエステル樹脂（A 6）から粉砕粒子（C 8）を得た。

[Production: milling method of polyester particle] With chopper mill coarse pulverization after doing, fine pulverization it did polyester resin (A3) with supersonic jet mill PJM200 type and powder fragment りゅうし did and acquired (C7). ground particle (C8) was acquired in same way from polyester resin (A6).

【0031】 [中空粒子の作成] ポリエステル粒子（C 1）を脱水洗浄し水に再分散した後、脱イオン水にて希釈し固形分濃度を5%に調整したポリエステル粒子水分散体とした。ポリエステル水分散体を1000重量部をセパブルフラスコに仕込み静かに攪拌しながら、系の温度を90℃に上げ30分間後に脱イオン水2000重量部を注ぐことにより冷却した。得られた粒子を吸引口にて脱水洗浄し真空乾燥して中空ポリエステル粒子（D 1）を得た。得られた粒子の平均粒子径、粒子径分布、変動係数、真球度、見かけ比重、空孔率を表3. に示す。空孔率は粒子の密度差より求めた。以下同様にポリエステル粒子（C 2）～（C 7）から中空粒子（D 2）～（D 7）を得た。ポリエステル粒子（C 8）を用いた場合、昇温途中にて粒子が凝集し、中空粒子を得ることはできなかった。

[0031] [Compilation of hollow particle] Dehydration you washed polyester particle (C1) and in water redispersion after doing, you diluted with deionized water and you made polyester particle aqueous dispersion which adjusted the solid component concentration 5%. polyester aqueous dispersion while inserting 1000 parts by weight in separable flask and agitating gently, it increased system temperature to 90 °C and it cooled by pouring deionized water 2000 parts by weight after 30 min. dehydration you washed particle which is acquired with the absorption wax jp7 and vacuum drying did and acquired hollow polyester particle (D1). average particle diameter of particle which is acquired, particle diameter distribution, the variance, perfect sphericity, apparent specific gravity and hole ratio are shown in Table 3 .. It sought hole ratio from density difference of particle. Below hollow particle (D2) to (D7) was acquired in same way from polyester particle (C2) to (C7). When polyester particle (C8) is used, particle could not cohere temperature rise midway, obtain

hollow particle.

【0032】

[0032]

【表3】

[Table 3]

中空粒子	D 1	D 2	D 3	D 4	D 5	D 6	D 7	—
ポリエステル粒子	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8
ポリエステル樹脂	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 2	A 3	A 6
電解質濃度 [mol/l]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
処理温度 [°C]	90	90	90	90	90	90	90	90
平均粒径 D [μ m]	13.3	5.4	7.5	11.1	10.4	3.0	18.5	凝集
0.5D-2D 占有率[%]	98	96	98	98	98	99	76	
変動係数 [%]	9.2	9.6	10.4	10.5	9.7	8.7	24.5	
真球度	0.99	1.00	0.99	0.99	1.00	1.00	0.99	
見かけ比重	0.26	0.25	0.26	0.27	0.26	0.28	0.25	
空孔率 [%]	81.5	82.4	79.5	78.4	80.2	81.5	82.3	

【空孔率の制御】固形分濃度を2%に調整したポリエステル粒子(C3)の水分散体1000重量部、電解質として塩化ナトリウム0.58g(0.01mol/l相当)を染色試験器ミニカラー〔テクサム技研製〕のステンレスポットに仕込み90°Cにて30分間処理し水冷後、得られた粒子を吸引ロウトにて脱水洗浄し真空乾燥して中空ポリエステル粒子、表4.に示す中空粒子(D9)を得た。以下同様に温度と電解質濃度を変えて実験を行い中空ポリエステル粒子(D10)～(D16)を得た。すなわち本発明では処理系の電解室濃度、処理温度により空孔率の制御が可能であることが示された。

[Control of pore ratio] You inserted sodium chloride 0.58g (0.01 mol/l suitable) in stainless steel pot of dyeing tester Minicolor [Texam Co., Ltd. make] the aqueous dispersion 1000 parts by weight of polyester particle (C3) which adjusted solid component concentration 2 %, as electrolyte and 30 min treated with 90 °C and after water cooling, the dehydration you washed particle which is acquired with absorption wax jp7 and vacuum drying did and you acquired hollow particle (D9) which is shown in the hollow polyester particle and Table 4 .. Below changing temperature and electrolyte concentration in same way, it experimented and acquired hollow polyester particle (D10) to (D16). Namely with this invention control of pore ratio being possible electrolysis chamber concentration of the treatment system, with treatment temperature was shown.

【0033】

[0033]

【表 4】

[Table 4]

中空粒子	D 9	D10	D11	D12	D13	D14	D15	D16
ポリエステル粒子	C 3	C 3	C 3	C 3	C 3	C 3	C 3	C 3
ポリエステル樹脂	A 3	A 3	A 3	A 3	A 3	A 3	A 3	A 3
電解質濃度 [mol/l]	0.01	0.02	0.05	0.10	0.15	0.0	0.0	0.0
処理温度 [°C]	90	90	90	90	90	75	100	130
平均粒径 D [μ m]	6.8	5.4	5.0	4.8	4.6	4.6	8.0	12.6
0.50-20 占有率[%]	98	99	99	99	99	99	99	99
変動係数 [%]	10.5	10.2	9.6	9.8	10.0	9.9	9.7	9.6
真球度	1.00	0.99	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	0.99
見かけ比重	0.34	0.70	0.89	1.05	1.15	1.16	0.21	0.06
空孔率 [%]	75.2	48.2	30.4	20.1	10.2	9.8	86.7	95.6

【低比重、低誘電率成形体】固形分濃度を2%に調整したポリエステル粒子(C3)の水分散体1000重量部、電解質として塩化ナトリウム1.16g(0.02mol/l相当)を染色試験器ミニカラー[テクサム技研製]のステンレスポットに仕込み90°Cにて30分間処理し水冷後、得られた粒子を吸引ロウトにて脱水洗浄し空孔に水が満たされたポリエステル中空粒子を得た。得られたポリエステル中空粒子の脱水ケーキの含水率は76%であった。

[Low specific gravity and low dielectric constant molded article] You inserted sodium chloride 1.16g (0.02 mol/l suitable) in stainless steel pot of dyeing tester Minicolor [Texam Co., Ltd. make] the aqueous dispersion 1000 parts by weight of polyester particle (C3) which adjusted solid component concentration 2 %, as electrolyte and 30-minute treated with 90 °C and after water cooling, the dehydration you washed particle which is acquired with absorption wax jp7 and you acquired polyester hollow particle where water is filled up in the void. moisture content of dewatered cake of polyester hollow particle which is acquired was the 76 %.

【0034】ポリエステル樹脂(A1)から得られた水分散体(B1)を水系バインダーとして用いた。該バインダー100重量部にベンゾイルパーオキサイド1重量部を溶解したスチレン20重量部を加え30分間室温にて攪拌した。さらにこれに、先に得られた脱水ケーキ500重量部を加え、混合したのちシリコンゴム型に流し込み70°Cにて120分間加熱した後冷却し、真空乾燥し成形体を得た。得られた成形体の見かけ比重は0.68であった。Qメータ法により得られた成形体の比誘電率を測定したところ、比誘電率は1.87であった。

[0034] It used aqueous dispersion (B1) which is acquired from polyester resin (A1) as aqueous binder. It agitated with 30 min room temperature including styrene 20 parts by weight which melts benzoyl peroxide 1 part by weight in said binder 100 parts by weight. Furthermore in this, after mixing including dewatered cake 500 parts by weight which is acquired first, in silicone rubber type 120 min after heating, with casting 70 °C, it cooled vacuum drying did and acquired molded article. apparent specific gravity of molded article which is acquired was 0.68. When dielectric constant of molded article which is acquired with Q meter method was measured, dielectric constant was 1.87.

【白色ポリエステルコートフィルム】前述の水系バインダー200重量部に脱水ケーキ50重量部を加え攪拌した。得られた分散液をポリエステルフィルム上にバーコーターにて塗布し乾燥硬化させた。得られたフィルムは白色度に優れ、また塗膜の接着性は基準目クロスカットセロテープ剥離試験の結果100/100であった。

[White polyester coating] It agitated in aforementioned aqueous binder 200 parts by weight including dewatered cake 50 parts by weight. on polyester film it applied dispersion which is acquired with the bar coater and it dried hardened. film which is acquired was superior in degree of whiteness, in addition adhesiveness of coating was result 100/100 of

【 0 0 3 5 】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明におけるポリエステル粒子は、縮合系ポリマーであるポリエステル樹脂の粒子であり、任意の粒子径、任意の空孔率を有し、かつ、低比重、低誘電率でありポリエステル系バインダー、フィルムとのマッチングに優れるものである。

crosshatch crosshatching cellotape peeling test.

[0035]

[Effects of the Invention] As above expressed, polyester particle in this invention is particle of polyester resin which is a condensed polymer, optional particle diameter, it possesses optional hole ratio, at same time, it is a low specific gravity and a low dielectric constant and it is something which is superior in matching of polyester binder and film.